

# PATENT COOPERATION TREATY

WO 01/83234  
PCT/JP01/03658

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SUZUKI, Shunichiro  
SUZUKI & ASSOCIATES  
Gotanda Yamazaki Bldg. 6F, 13-6,  
Nishigotanda 7-chome  
Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 08 November 2001 (08.11.01)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference SF-752			
International application No. PCT/JP01/03658	International filing date (day/month/year) 26 April 2001 (26.04.01)	Priority date (day/month/year) 28 April 2000 (28.04.00)	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:  
US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 08 November 2001 (08.11.01) under No. WO 01/83234

## REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

## REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.91.11
--	---

**THIS PAGE BLANK (3PT0)**

E P . U S P C T

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 SF-752	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO1/03658	国際出願日 (日.月.年) 26.04.01	優先日 (日.月.年) 28.04.00
出願人(氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (OPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B 4 1 N 1 / 1 4, G 0 3 F 7 / 0 0

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B 4 1 N 1 / 1 4, G 0 3 F 7 / 0 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 1 1 - 2 4 0 2 7 3, A (アグファ-ゲヴェルト・ナムローゼ・フエンノートシャツプ) 7. 9月. 1999 (07. 09. 99) 全文 & E P, 9 2 2 5 7 2, A & U S, 6 1 2 4 0 7 3, A	1-3, 8-10
X	J P, 9 - 2 4 4 2 3 7, A (東洋インキ製造株式会社) 19. 9月. 1997 (19. 09. 97) 全文 (ファミリーなし)	1-3 8-10

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 6 . 0 1

国際調査報告の発送日

12.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

印

2 P 9 2 2 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

**THIS PAGE BLANK (C-PTO)**

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-218506, A (東レ株式会社) 19. 8月. 1997 (19. 08. 97) 全文 (ファミリーなし)	1-4, 8-11
X	J.P, 56-130753, A (大日本印刷株式会社, 信越化学工業株式会社) 13. 10月. 1981 (13. 10. 81) 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	1-3, 8-10
PX	JP, 2001-22066, A (三井化学株式会社) 26. 1月. 2001 (26. 01. 01) 全文 (ファミリーなし)	1-3, 8-11
A	US, 3877948, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 15. 4月. 1975 (15. 04. 75) 全文 & JP, 48-33905, A	1-14
A	JP, 47-8657, A (ヘルムート・バルツインスキー) 8. 5月. 1972 (08. 05. 72) 全文 & GB, 1357168, A & US, 4001015, A	1-14

**THIS PAGE BLANK (OPTO)**



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 11 月 8 日 (08.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/83234 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B41N 1/14, G03F 7/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/03658

(22) 国際出願日: 2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-130530 2000 年 4 月 28 日 (28.04.2000) JP  
特願2000-341457 2000 年 11 月 9 日 (09.11.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 間瀬比呂志

(MASE, Hiroshi) [JP/JP]. 広瀬純夫 (HIROSE, Sumio) [JP/JP]. 鈴木祐子 (SUZUKI, Yuko) [JP/JP]. 真田隆幸 (SANADA, Takayuki) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松本香鶴 (MATSUMOTO, Katsuru) [JP/JP]; 〒619-0241 京都府相楽郡精華町祝園砂子田10番地 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(54) 発明の名称: 平版印刷用の版

(57) Abstract: A lithographic printing plate precursor which comprises a substrate and formed thereon a photosensitive layer comprising a crosslinkable resin comprising either a hydrophilic polymer, a crosslinking agent, and a light absorber or a hydrophilic polymer, a crosslinking agent, a light absorber, and a hydrophobic polymer and in which the photosensitive layer is ink-repellant and, upon irradiation with light, becomes ink-receptive; a lithographic printing plate produced from the same; and a process for producing the same.

(57) 要約:

基板に、親水性ポリマー、架橋剤および光吸収剤、または、親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤および疎水性ポリマーを含有する架橋樹脂からなる感光層を設けた平版印刷用の原版であって、光の照射により感光層の撥インク性が親インク性に変化する性質を有する平版印刷用の原版、およびこれを用いる平版印刷用の版、並びにその製造方法。



WO 01/83234 A1

**THIS PAGE BLANK (0370)**

## 明 細 書

## 平版印刷用の版

## 5 技術分野

本発明は、印刷用の版、特に近赤外領域の光に感光し、明室でも取り扱うことができ、版に直接レーザー光で描画でき、かつ現像や拭き取り操作が不要で、種々の印刷特性に優れた平版印刷用の版であって、湿し水を用いる平版印刷用の版に関する。

10

## 背景技術

平版印刷、いわゆるオフセット印刷は、紙への印刷において主流であり、広く用いられている。従来、このオフセット印刷で用いられる刷版は、印刷原稿を一旦、紙などに出力した後、この原稿を写真撮影して版下フィルムを作成し、  
15 この版下フィルムを通して感光性の刷版を露光、現像することにより作られていた。

しかし、近年情報のデジタル化とレーザーの高出力化により刷版の作成において、上記した版下フィルムを使用せずに、レーザーを走査して直接、刷版に描画して版を作成する方法、いわゆるCTP (Computer To Plate) 法が実用に  
20 供されている。

現在実用化されているCTP用の版としては、500nm前後の可視光による光反応を用いたフォトリソ型型の刷版があるが、この版は、現像を必要とするだけでなく、解像度が劣り、また明室での取り扱いができないという問題点がある。

そして、このような問題点を改良するために、特開平 7-20629 号公報には、近赤外線領域の光による熱反応を用いた刷版が開示され、該版は既に市場に供されている。

しかしこの版は、確かに明室で取り扱うことができ、かつ解像度も優れるが、

5 依然として現像処理を必要とする。

また、特開平 8-28214 2 号公報には、非画線部が親水性膨潤層からなる版が、開示されている。この版は、親水性膨潤層を成膜してから感光性物質をこの親水性膨潤層に吸収させて感光性を持たせている。そして、画像部は、露光により親水性膨潤層中の感光性物質が反応して親水性を失うが、親インク  
10 化が十分でなく着インク性に劣る。一方、非画像部には、感光性物質が残っているために、露光後に非画像部の感光性物質を洗い流すリンス処理を必要とする。

さらに、現像処理の不要な版として、特開平 7-31493 4 号公報には、チタンまたはチタン酸化物などの、無機系の光吸収層の上に、シリコーン樹脂  
15 からなる撥インク層を積層した構成の版が開示されている。そして、該版も市販されているが、この版はシリコーン樹脂層がインクをはじき非画線部となり、近赤外光の照射により画線部が形成されるが、印刷に際しては、光を照射した後にシリコーン樹脂層を除去し、親インク性の基体表面を露呈させる。このシリコーン樹脂層を完全に除去するために、拭き取り操作を必要とし、このシリ  
20 コーン樹脂の拭き取りが不十分な場合は、照射部にインクが十分に付着せず画線部に欠陥が生じ、うまく印刷できない。

また、例えば、特開平 6-19906 4 号公報には、基板上に、ニトロセルロースにカーボンブラックを分散した光吸収層と、その上に親水層または撥インク層を積層してなる版が開示されている。この版は、光照射時に光吸収層が

熱分解し、光吸収層とその上の親水層または撥インク層が取り除かれ、親インク性の基体表面を露呈させる、いわゆるアブレーションによって版の露光が行われる。この版は、明室でも取り扱うことができ、現像や拭き取りなどの処理は不要であるが、光吸収層とその上の親水層または撥インク層の除去に多大な  
5 エネルギーが必要となり、露光に長い時間を必要とし、さらに除去された光吸収層とその上の親水層または撥インク層やその分解物の一部が、版の露光部周辺の、未露光部の親水層または撥インク層の上に堆積し、インクが付着するといった性質の低下を招くという問題がある。

また、アブレーションによらない版としては、米国特許第 3, 7 9 3, 0 3  
10 3 号明細書に、ヒドロキシエチルセルロースと、フェノール樹脂および光ラジカル発生剤とからなる感光層に、光を照射することによる硬化により親油化する技術が開示されているが、親水性と光照射後の親油性のバランスが悪く、きれいな印刷ができない。

また、特開昭 6 0 - 5 2 9 3 2 号公報には、非吸水性の樹脂膜の表面をスルホン化することにより親水化して、該スルホン化された表層を、光の照射により除去して親油化する版が開示されている。この場合は、アブレーションによるが、極表層だけであるので分解物の発生は極微量であり、この点からは改良されてはいるものの、親水性が不十分で、地汚れし易く、さらに、スルホン化処理が煩雑で、かつ危険性を伴い好ましくない。

20 特開平 9 - 1 2 7 6 8 3 号公報および同 9 - 1 7 1 2 4 9 号公報には、親水性支持体に、露光により熔融・融着して親インク性に変化する水分散性熱可塑性樹脂粒子を含有する感光層からなる版が開示されている。これらの版の、感光層の未露光部は水に溶解し、容易に除去可能であり、専用の現像機を必要とせず、印刷機上で湿し水にて現像することができ、印刷機上現像方式として

実用化されている。しかし、印刷機上で現像した場合、湿し水やインクを汚染するだけでなく、版の湿度管理に厳しさが要求されるという欠点を有する。

湿式現像も印刷機上現像も必要としない版として、米国特許第3, 476, 937号明細書には、独立し、かつ接触関係にある疎水性熱可塑性樹脂微粒子を含有する親水性樹脂層を有し、熱により疎水性熱可塑性樹脂微粒子が融着し、親水性が変化する版が開示されている。しかし、この版は特に光照射で描画した際には、感度が低く、かつ親水性樹脂層は、強度が弱く印刷性に劣る。また、着インク性を改善するために疎水性熱可塑性樹脂の量を増やすと、簡単に地汚れしてしまうという欠点を有する。

さらに、特開平7-1850号公報には、親水性樹脂中に、該親水性樹脂中の親水基と反応する親油性物質を含むマイクロカプセルを含有する感光層からなり、光の照射によりマイクロカプセルを破壊して親水性樹脂を親油化する技術が開示されている。しかしこの方法は、解像度を上げたり、地汚れを防止するには、マイクロカプセルの粒径を小さくしなければならず、製造が非常に困難であった。また、サーマルヘッドによる印字では熱と圧力により比較的きれいにマイクロカプセルが壊れるが、光照射による印字においてはマイクロカプセルが均一に壊れず、解像度に劣る。

また、樹脂などを含有する光吸収層を成膜した基板に、別の基板を密着させて光を照射し、その際発生する熱により光吸収層などを他方の基板に転写する方法も提案されているが、この方法は、ゴミなどが付着したりして、基板同士を均一に密着させるのが困難であったり、転写に多大なエネルギーを必要としたり、かつ、転写した光吸収層の強度が弱く印刷時に剥がれてしまうという欠点がある。

このように、従来のCTP用の印刷版は、上記した種々の問題点を抱えてお

り、このような問題点を改良したCTP用の版の開発が強く望まれていた。

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決するためのものであって、明室で取り扱うことができ、現像や拭き取り操作が不要で、かつ感度、解像度および種々の印刷特性に優れたCTP用の版に用いられる印刷用原版、およびそれを用いた印刷版、並びにその製造方法を提供することを課題とする。

#### 発明の開示

本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意検討したところ、基板に撥インク性を有する架橋樹脂からなる感光層を設け、該感光層が光照射によりその撥インク性が親インク性に変化するような平版印刷用の原版、およびそれを  
10 用いた平版印刷用の版が、上記の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第1の発明によれば、

基板に直接または他の層を介して、撥インク性を有する架橋樹脂からなる感光層を設けた平版印刷用の原版であって、光の照射により該感光層の撥インク性が親インク性に変化する性質を有する平版印刷用の原版が提供される。  
15

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、

前記感光層が、親水性ポリマー、架橋剤および光吸収剤を含有する感光性組成物を架橋してなる親水性樹脂感光層である平版印刷用の原版が提供される。

20 また、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、

前記感光層が、親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤および疎水性ポリマーを含有する感光性組成物を架橋してなる親水性樹脂感光層である平版印刷用の原版が提供される。

また、本発明の第4の発明によれば、第2の発明において、

前記親水性樹脂感光層が、親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相とからなる相分離構造を有する平版印刷用の原版が提供される。

また、本発明の第 5 の発明によれば、第 3 の発明において、

前記親水性ポリマーが、無置換または置換（メタ）アクリルアミド、N-ビ  
5 ニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドから選ばれた 1 種または 2 種以上のモノマーを主成分とするポリマーであり、前記疎水性ポリマーが平均粒子径  
0.005～0.5  $\mu\text{m}$ 、かつ、造膜温度が 50℃以下の水性分散ポリマーで  
あり、前記親水性樹脂感光層が、親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相とから  
なる相分離構造を有する平版印刷用の原版が提供される。

10 また、本発明の第 6 の発明によれば、第 4 または第 5 の発明において、

光の照射により、前記感光層が局所的に発泡し、該感光層の撥インク性が親  
インク性に変化する性質を有する平版印刷用の原版が提供される。

さらに、本発明の第 7 の発明によれば、第 5 または第 6 の発明の、平版印刷  
用の原版に、

15 750～1100 nmの波長の光を照射する平版印刷用の版の製造方法が提  
供される。

さらに、本発明の第 8 の発明によれば、

基板に直接または他の層を介して、撥インク性を有する架橋樹脂からなる感  
光層を設けた平版印刷用の原版に光を照射して、該感光層の撥インク性を親イ  
20 ンク性に変化させた平版印刷用の版が提供される。

また、本発明の第 9 の発明によれば、第 8 の発明において、

前記感光層が、親水性ポリマー、架橋剤および光吸収剤を含有する感光性組  
成物を架橋してなる親水性樹脂感光層である平版印刷用の版が提供される。

また、本発明の第 10 の発明によれば、第 8 の発明において、



前記感光層が、親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤および疎水性ポリマーを含有する感光性組成物を架橋してなる親水性樹脂感光層である平版印刷用の版が提供される。

また、本発明の第 11 の発明によれば、第 9 の発明において、

- 5 前記親水性樹脂感光層が、親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相とからなる相分離構造を有する平版印刷用の版が提供される。

また、本発明の第 12 の発明によれば、第 10 の発明において、

- 前記親水性ポリマーが、無置換または置換（メタ）アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドから選ばれた 1 種または 2 種以上  
10 のモノマーを主成分とするポリマーであり、前記疎水性ポリマーが平均粒子径 0.005～0.5 μm、かつ、造膜温度が 50℃以下の水性分散ポリマーであり、前記親水性樹脂感光層が、親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相とからなる相分離構造を有する平版印刷用の版が提供される。

また、本発明の第 13 の発明によれば、第 11 または第 12 の発明において、

- 15 光の照射により、前記感光層が局所的に発泡し、該感光層の撥インク性が親インク性に変化した平版印刷用の版が提供される。

また、本発明の第 14 の発明によれば、第 12 または第 13 の発明において、

照射する光が、750～1100 nmの波長である平版印刷用の版が提供される。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る平版印刷用の原版、それを用いた平版印刷用の版およびその製造方法について具体的に説明する。

(1) 平版印刷用の原版および版

(i) 基板

本発明の平版印刷用の原版においては、基板に直接または他の層を介して、撥インク性を有する架橋樹脂からなる感光層を設けるが、この際用いられる基板の具体例として、アルミ板、鋼板、ステンレス板、銅板などの金属板や、ポリエステル、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ABS樹脂などのプラスチックフィルムや、紙、アルミ箔ラミネート紙、金属蒸着紙、プラスチックフィルムラミネート紙などが挙げられる。これらの基材の厚さは、特に制限はないが、通常100～400 $\mu$ m程度である。また、これらの基材は、密着性の改良などのために、酸化処理、クロメート処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理などの表面処理を施してもよい。

(ii) 感光層

次に、本発明の撥インク性を有する架橋樹脂からなる感光層に関して詳しく説明する。

本発明の平版印刷用の版は、湿し水を用いるオフセット印刷用の版であり、非画像部は、湿し水によって覆われることによりインクをはじく。従って、本発明の感光層は、親水性で、かつ水に溶けないことが必要である。そして、本発明の版は、光を照射した部分の感光層がアブレーションにより取り除かれることなく、該感光層の親水性が親インク性に変化する。従って、本発明の印刷版は、光の照射後に現像や拭き取りなどが不要となるが、上記したような特性の変化を具現化するには本発明の感光層は、親水性ポリマー、架橋剤および光吸収剤を含有する感光性組成物を基板に塗布した後に架橋するか、または、親水性ポリマー、架橋剤、疎水性ポリマーおよび光吸収剤を含有する感光性組成

物を基板に塗布した後に架橋することが好ましく、特に、親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相からなる相分離構造を有していることが好ましい。親水性ポリマーは、架橋することにより水に不溶となる。

- また、本発明の感光層においては、親水性ポリマーが架橋して、親水性ポリマー相を形成し、感光性組成物に疎水性ポリマーが含まれる場合には、該疎水性ポリマーが疎水性ポリマー相を形成し、相が分離構造となる。一方、感光性組成物に疎水性ポリマーが含まれていない場合でも、下記するように架橋剤が自己重合する場合には、該架橋剤の自己重合物が疎水性ポリマー相を形成し、相分離構造となる。そして、該疎水性ポリマー相は、光を照射した際に発泡したり、熱融着したりして、感光層の親水性が失われ、親油性に変化する。

#### (イ) 親水性ポリマー

本発明の感光層に用いられる親水性ポリマーは、親水基および架橋剤と反応する官能基を有する。

- 親水性ポリマーの親水基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基およびそのアルカリ金属、アルカリ土類金属やアミン塩、スルホン酸基およびそのアルカリ金属、アルカリ土類金属やアミン塩、リン酸基およびそのアルカリ金属、アルカリ土類金属やアミン塩、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、オキシメチレン基、オキシエチレン基などが挙げられる。
- また、架橋剤と反応する官能基としては、水酸基、カルボキシル基およびそのアルカリ金属、アルカリ土類金属やアミン塩、スルホン酸基およびそのアルカリ金属、アルカリ土類金属やアミン塩、リン酸基およびそのアルカリ金属、アルカリ土類金属やアミン塩、アミド基、アミノ基、イソシアナート基、グリシジル基、オキサゾリン基、メチロール基、およびメチロール基とメタノール

やブタノールなどのアルコールとが縮合したメトキシメチル基やブトキシメチル基などが挙げられる。

親水性ポリマーのより具体的な例としては、水溶性の以下のポリマーが挙げられる。

- 5      すなわち、ポリ酢酸ビニルのけん化物類、セルロース類、ゼラチン、前記した親水性基や架橋性官能基を有する不飽和酸およびその誘導体類や、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ビニルエーテルなどを重合してなるポリマーや、このポリマーの加水分解
- 10      ポリマーなどである。これらの中でも架橋のし易さ、親水性と耐水性のバランスの取り易さ、光の照射による親インク化の容易さなどから、前記した親水性基や架橋性官能基を有する不飽和酸およびその誘導体類や、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミドなどを重合してなるポリマーが好ましい。

- 前記した親水性基や架橋性官能基を有する不飽和酸およびその誘導体の具体例としては、水酸基を有する不飽和酸誘導体として、ヒドロキシエチル（メタ）
- 15      アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メチロール（メタ）アクリルアミドや、該メチロール（メタ）アクリルアミドとメチルアルコールやブチルアルコールとの縮合物であるメトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどが挙げられ
- 20      る。

カルボキシル基を有する不飽和酸としては、（メタ）アクリル酸などの一塩基不飽和酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸およびその無水物などの二塩基不飽和酸や、これら二塩基不飽和酸のモノエステル、モノアミドなどが挙げられる。

また、スルホン酸基を有する不飽和酸としては、スルホエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルメチルスルホン酸、イソプロペニルメチルスルホン酸、（メタ）アクリル酸にエチレンオキシド、またはプロピレンオキシドを付加したアルコールの硫酸エステル（例えば、三洋化成工業(株)のエレミノールRS-30）、（メタ）アクリロイロキシエチルスルホン酸、モノアルキルスルホコハク酸エステルとアリル基を有する化合物とのエステル（例えば、三洋化成工業(株)のエレミノールJS-2、花王(株)のラテムルS-180、またはS-180A）、モノアルキルスルホコハク酸エステルとグリシジル（メタ）アクリレートとの反応生成物、および日本乳化剤(株)のAntox MS60などが、リン酸基を有する重合性不飽和モノマーとしては、ビニルリン酸、リン酸モノ（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリレート、リン酸モノアルキルエステルのモノ（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

これらのカルボキシル基、スルホン酸基やリン酸基は、アルカリ金属、アルカリ土類金属やアミン類で中和されていてもよい。中和に用いられるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどが、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウムなどが、アミン類としては、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

アミド基を有する不飽和酸誘導体としては、無置換または置換（メタ）アクリルアミド、無置換または置換イタコン酸アミド、無置換または置換フマル酸アミド、無置換または置換フタル酸アミドなどが挙げられる。無置換または置換（メタ）アクリルアミドのより具体的な例としては、（メタ）アクリルアミド、

N-メチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、メ  
5 チロール（メタ）アクリルアミド、メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、  
ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、スルホン酸プロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリンなどが挙げられる。前記イタコン酸アミドなどの二塩基酸アミドの場合は、一方のカルボキシル基がアミド化されたモノアミドであっても、両方のカルボキシル基がアミド化されたジアミドで  
10 あってもよい。さらに、グリシジル基を有する不飽和酸誘導体としては、グリシジル（メタ）アクリレート、パラビニルフェニルグリシジリエーテルなどが挙げられる。

重合するに際しては、前記したこれらの不飽和酸およびその誘導体や、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミドの1種または2種以上を用いてもよい。さらに、これらの不飽和酸およびその誘導体や、N-ビニルアセトア  
15 ミド、N-ビニルホルムアミドと共重合可能なモノマーを併用してもよい。共重合可能なモノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル  
20 （メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニルなどが挙げられる。なお、前記の記述において、（メタ）アクリルアミドや、（メタ）

アクリル酸などにおける（メタ）アクリル、（メタ）アクリロイル、さらに（メタ）アクリレートなどは、アクリルとメタクリル、アクリロイルとメタクリロイル、アクリレートとメタクリレートの両者を意味する。

- また、本発明の親水性ポリマーは、感光層が親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤および疎水性ポリマーを含有する感光性組成物からなり、主として疎水性ポリマーが感光層中で疎水性ポリマー相を形成し、かつ感光層に光を照射した際に、殆ど発泡せずに親インク化する場合においては、光を照射した際の、感光層の親インク化のし易さ、感光層の優れた親水性および耐水性の点から、無置換または置換（メタ）アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドから選ばれた1種または2種以上のモノマーを主成分とするポリマーが好ましく、置換（メタ）アクリルアミドの中でも、モノメチル（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、モノエチル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミドであることが、さらに望ましい。
- しかし、このようなアミド基を多数有するポリマーは、凝集剤としての機能を有するようになる。特に、前記したようなアミド基を有するモノマーが65重量%以上からなり、かつ、カルボキシル基、スルホン酸基やリン酸基などの酸性基を有する場合には、凝集力が強力となり、感光性組成物を配合する際に、疎水性ポリマー粒子が凝集することがある。この点から、該ポリマーの酸価は、70以下であることが好ましく、さらに50以下であることが望ましく、25以下であることが最も望ましい。この際、親水性ポリマー中のカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などの酸性基がアルカリ金属やアミンなどで中和されている場合において、酸価は、未中和として計算した値をいう。

## (ロ) 架橋剤

本発明の親水性ポリマーを架橋するのに用いられる架橋剤は、前記親水性ポリマーと架橋反応して親水性ポリマーを水に不溶性にすることにより、親水性樹脂感光層の耐水性を向上させるものであればよく、例えば、親水性ポリマー

5 中の架橋性官能基であるカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、グリシジル基、場合によっては、アミド基と反応する公知の多価アルコール化合物類、多価カルボン酸化合物やその無水物類、多価グリシジル化合物類、多価アミン、多価イソシアネート化合物やブロック化イソシアネート化合物、エポキシ樹脂、オキサゾリン樹脂、アミノ樹脂などが挙げられる。

- 10 本発明においては、前記した架橋剤の中でも、硬化速度と感光性組成物の安定性や、感光層の親水性と耐水性のバランスなどの観点から、公知の種々の水性エポキシ樹脂、公知のオキサゾリン樹脂、公知のアミノ樹脂、水性ブロックイソシアネート化合物などが好ましい。アミノ樹脂としては、公知のメラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂やグリコールウリル樹脂などやこれら
- 15 樹脂の変性樹脂、例えば、カルボキシ変性メラミン樹脂などが挙げられる。また、架橋反応を促進するために、前記したエポキシ樹脂を用いる際には、3級アミン類を、アミノ樹脂を用いる場合は、パラトルエンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸類、塩化アンモニウムなどの酸性化合物を併用してもよい。

## 20 (ハ) 光吸収剤

本発明の親水性樹脂感光層に用いられる光吸収剤は、光を吸収して熱を生じるものであればよく、吸収する光の波長に関しては、特に制限はなく、露光に際しては、光吸収剤が吸収する波長域の光を適宜用いればよい。光吸収剤の具体的な例としては、シアニン系色素、ポリメチン系色素、フタロシアニン系色



素、ナフトロシアニン系色素、アントラシアニン系色素、ポルフィリン系色素、アゾ系色素、ベンゾキノン系色素、ナフトキノン系色素、ジチオール金属錯体類、ジアミンの金属錯体類、ニグロシン、カーボンブラックなどが挙げられる。

これらの色素においては、明室での取り扱い性、露光機に用いる光源の出力  
5 や使い易さの点から、750～1100 nmの領域の光を吸収する色素が好ましい。色素の吸収波長域に関しては、置換基や $\pi$ 電子の共役系の長さなどにより変えることができる。これらの光吸収剤は、感光性組成物に溶解していても、また分散していてもよい。

## 10 (二) 疎水性ポリマー

本発明の感光層に用いられる疎水性ポリマーは、特に限定はなく、感光層を形成した際に、親水性ポリマー相とは異なる相を形成するポリマーであって、通常の前駆体および感光層を形成する際に重合してポリマーとなるポリマーの前駆体が挙げられるが、親水性ポリマーとの配合のし易さなどから、水性分  
15 散ポリマー、水性溶剤に可溶のポリマー、および水性溶剤に可溶なポリマー前駆体が好ましい。ここでいう水性とは、水単独および水を主としてなるメタノール、エタノール、アセトンなどの水と混和可能な溶剤との混合液を意味する。

前記水性分散ポリマーとは、微細なポリマー粒子と必要に応じて該粒子を覆う保護剤からなる粒子を水性液に分散させた疎水性ポリマー分散水性液を意味  
20 し、不飽和モノマーの乳化重合や懸濁重合によって製造されたポリマー、疎水性ポリマーの微粒子を水中に分散して製造されたポリマー、疎水性ポリマーの有機溶剤溶液を水中に混合分散し、必要に応じて有機溶剤を留去したポリマーなどが挙げられ、自己乳化（分散）型と強制乳化（分散）型がある。また、これらの水性分散ポリマーは架橋していても、いなくてもよい。

該水性分散ポリマーの具体的な例としては、水性分散ビニル系樹脂、水性分散共役ジエン系樹脂、水性分散アクリル系樹脂、水性分散ポリウレタン樹脂、水性分散ポリエステル樹脂、水性分散エポキシ樹脂などが挙げられる。

水性分散ポリマーにおいては、版の解像度、地汚れ性、感光層の薄膜化の点から、平均粒子径が0.005～0.5  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.01～0.4  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、また、光照射時の感度の点から、水性分散ポリマーの造膜温度は50℃以下が好ましく、30℃以下が望ましい。特に、平均粒子径が0.005～0.5  $\mu\text{m}$ であって、造膜温度が50℃以下の、水性分散アクリル系樹脂、水性分散ポリウレタン樹脂、水性分散ポリエステル樹脂が好ましく、水性分散ポリウレタン樹脂、水性分散ポリエステル樹脂が最も望ましい。

一方、感光層を成膜する際に、重合して疎水性ポリマーとなるポリマー前駆体としては、前記架橋剤として挙げたアミノ樹脂、エポキシ樹脂などの自己重合性樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、自己重合するが、その際重合を促進するための触媒を添加してもよい。また、共重合成分を添加してもよい。また、特に、自己重合性を有するアミノ樹脂は、水性溶媒に溶解し、自己重合したポリマーは疎水性となり、かつ親水性ポリマーの架橋剤としても機能するので、このような場合は、疎水性ポリマーを使用しなくても疎水性ポリマー相を形成することができる。

本発明の疎水性ポリマーを含有する感光層は、好ましくは親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相とからなる相分離構造を有するが、非画像部の地汚れの観点から、疎水性ポリマー相が架橋した親水性ポリマー相中に分散していることがより好ましい。疎水性ポリマーとして用いられる水性分散ポリマーの平均粒子径は0.005～0.5  $\mu\text{m}$ であることが好ましいが、疎水性ポリマー相を

形成した際に、粒子が凝集してその粒径が大きくなる場合があるが、その場合、分散している疎水性ポリマー相の粒径は、解像度、地汚れなどの観点から、5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、3  $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

- 分散している疎水性ポリマー相は、光照射部の親インク化の点からは多い方が好ましいが、一方、多くなり過ぎると地汚れを起こすので好ましくない。また、疎水性ポリマーが単独で造膜性を有する場合、該ポリマーを多量に用いると、該ポリマー相中に親水性ポリマー相が分散した状態になるので好ましくない。

#### 10 (ホ) 感光性組成物の組成割合

本発明の親水性樹脂感光層は、上記の感光性組成物を架橋してなるものであるが、その感光性組成物の組成割合は、以下のごとくである。

すなわち、本発明の感光性組成物が、親水性ポリマー、架橋剤および光吸収剤の3成分を含有する場合；

- 15 その組成割合は、親水性樹脂感光層の親水性と耐水性のバランスや種々の印刷特性の観点から、固形分で親水性ポリマーが90～40重量%、好ましくは85～50重量%、さらに好ましくは80～60重量%、架橋剤が10～60重量%、好ましくは15～50重量%、さらに好ましくは20～40重量%、光吸収剤は、前記親水性ポリマーと架橋剤、およびその他の添加剤の固形分の
- 20 合計（感光性組成物の光吸収剤を除く全固形分）100重量部に対し2～20重量部であることが好ましい。

一方、本発明の感光性組成物が、親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤および疎水性ポリマーの4成分を含有する場合；

その組成割合は、固形分で親水性ポリマーが70～20重量%、好ましくは

6 5 ~ 2 5 重量%、さらに好ましくは 6 0 ~ 3 0 重量%である。また、架橋剤は、例えば、アミノ樹脂のように自己重合性がある場合には、架橋剤が自己重合し、一部は架橋剤となり、また一部は疎水性ポリマーとなって、架橋剤と疎水性ポリマーの両方の役割をする場合もあるので、架橋剤および疎水性ポリマーの割合は、架橋剤と疎水性ポリマーの合計で 3 0 ~ 8 0 重量%、好ましくは 3 5 ~ 7 5 重量%、さらに好ましくは 4 0 ~ 7 0 重量%、光吸収剤は、前記親水性ポリマー、架橋剤と疎水性ポリマー、およびその他の添加剤の固形分の合計 1 0 0 重量部に対し 1 ~ 2 0 重量部であることが好ましく、2 ~ 1 5 重量部であることが望ましい。

10

## (2) 親水性樹脂感光層の成膜および版の製造方法

### (i) 親水性樹脂感光層の成膜

本発明の水に不溶の親水性樹脂感光層を成膜するに際し、親水性ポリマー、架橋剤および光吸収剤、または、親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤および疎水性ポリマーを含有する溶液に、種々の特性を改良するためのフィラーを添加して用いることもできる。用いるフィラーは、有機系であっても、無機系であってもよい。さらに、発泡を助長するためや親インク化をより容易とするために、低融点化合物、分解性化合物などを添加してもよい。

本発明の水に不溶の親水性樹脂感光層は、印刷に際して、未露光部に水が付着することによりインクをはじく。この未露光部への水の付着性を改良するために、種々の界面活性剤を添加してもよい。前記界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤および両性界面活性剤が挙げられる。

本発明の水に不溶の親水性樹脂感光層は、親水性ポリマー、架橋剤および光

吸収剤、または、親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤および疎水性ポリマーを含有する溶液を、基板に塗布し、乾燥、硬化すればよい。塗布する方法は、塗布する溶液の粘度や塗布速度などによって異なるが、通常、例えば、ロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、カーテンフローコーター、ダイコーターやスプレー法などを用いればよい。この際、塗布溶液の消泡のためや、塗布膜の平滑化のために、塗布溶液に消泡剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、カップリング剤などの各種添加剤や、酸化チタン、シリカ、アルミナなどのフィラーを用いてもよい。塗布溶液を塗布した後、加熱して乾燥するとともに、親水性ポリマーの架橋を行う。加熱温度は、通常50～200℃程度である。該親水性樹脂感光層の膜厚は、特に制限はないが、通常0.5～10 $\mu$ m程度が好ましい。

本発明の印刷原版においては、親水性樹脂感光層を成膜した後、カレンダー加工したり、該感光層を保護するために感光層の上にフィルムを積層してもよい。

15

#### (i i) 版の製造方法

本発明の印刷原版は、光吸収剤の吸収波長域の光、例えば、750～1100 nmの領域の光に露光すると、光吸収剤が該光を吸収して発熱する。この発熱により、親水性樹脂感光層の露光部は、親水性が失われ親インク性に変化する。その変化は、親水性樹脂感光層の組成、架橋度、強度、ガラス転移温度や疎水性ポリマー相の種類、光吸収剤の種類などや、光の照射条件によって異なり、二つのケースが観察される。すなわち、①：主に疎水性ポリマー相が発泡する場合、②：発泡を殆どしない場合である。

20

以下に、これらのケースについて詳しく説明する。

①：主に疎水性ポリマー相が発泡する場合

本発明の、感光層の疎水性ポリマー相が本発明の架橋剤を含有してなる場合、例えば、感光層が、親水性ポリマー、架橋剤および光吸収剤からなる場合、親水性ポリマー、架橋剤、疎水性ポリマーおよび光吸収剤からなる場合であって、

- 5 架橋剤の使用割合が比較的多い場合には、前記のように該架橋剤も疎水性ポリマー相を形成する。この場合、架橋剤が単独で疎水性ポリマー相を形成したと考えられるケースと、疎水性ポリマーを含有した状態で疎水性ポリマー相を形成したと考えられるケースがある。いずれにしても、前記したように架橋剤が疎水性ポリマー相に関与した場合には、疎水性ポリマー相に光吸収剤が含有さ
- 10 れ、かつ疎水性ポリマー相が架橋されることにより、主に疎水性ポリマー相が発泡するものと推定される。なお、ここで発泡とは、感光層の疎水性ポリマー相からガスが発生し、該ガスが破裂することにより恰も生じたと思われるような、感光層表面に生じる微少な凹凸をいう。照射部にこのような小さな泡が多数生じた方が、より親インク性となる。
- 15 発泡することにより親インク化するメカニズムは、不明ではあるが、感光層の表面近辺の疎水性ポリマー相は、表面が親水性ポリマー相で覆われていると推定されるが、疎水性ポリマー相が発泡して、感光層表面に疎水性ポリマーが露出し、かつ、発泡によりフラクタル構造になり、このフラクタル構造が親インク化を増幅しているものと考えられる。それ故に、疎水性ポリマーを使用し
- 20 た方が親インク化の程度が大きくなり好ましい。発泡を引き起こすガスは、感光層においては疎水性ポリマー相中の架橋剤の重合性官能基が残存し、該残存官能基が反応、または分解して発生したものと推定される。

②：発泡を殆どしない場合

本発明の感光層の疎水性ポリマー相が実質的に疎水性ポリマーからなる場合、

疎水性ポリマー相は熱可塑性を有していると推定され、熱により該疎水性ポリマー粒子が融着して親インク性に変化したものと考えられる。

本発明の印刷用原版は、前記したように光の照射により感光層の表面が、親水性から親インク性に変化するが、露光部の表面形状も変化する。例えば、発  
5 泡した場合に、露光部が未露光部よりも隆起する場合がある。隆起している場合でも、印刷を開始すると印圧により該隆起が減少したり、無くなることもある。また、発泡を伴わない場合でも感光層表面には、熱によるポリマー溶融の跡が観察される。

10 このように本発明の印刷用原版は、光を照射した部分の親水性樹脂感光層の親水性が親インク性に特性が変化し、現像や拭き取り操作をしなくても光の照射部にはインクが付着し、印刷が可能となる。

本発明の印刷原版の露光に用いられる光の波長は、特に限定はなく、光吸収剤の吸収波長域に合致する光を用いればよい。露光に際しては、露光速度の  
15 観点から、収束光を高速で走査することが好ましく、使用し易く、かつ、高出力の光源が適している。この点から露光する光としては、レーザー光、特に750～1100nmの波長域の発振波長を有するレーザー光が好ましく、例えば、830nmの高出力半導体レーザーや1064nmのYAGレーザーが好ましく用いられる。これらのレーザーを搭載した露光機は、いわゆるサーマル  
20 用プレートセッター（露光機）として、既に市場に供されている。

露光に際して、光の照射量を大きくし過ぎたり、また、光吸収剤を多量に添加し過ぎたりすると感光層のかんりの部分が分解、燃焼などによって除去、融除されてしまい、照射部の周辺に分解物が飛散するので、本発明においてこのようなことは、避けねばならない。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制限されるものではない。

## 5 実施例 1～3

### (親水性ポリマーの合成)

1000 cc のフラスコに水 400 g を入れ、窒素をバブリングして溶存酸素を除去した後、80℃に昇温した。窒素ガスを上記フラスコに流しながら、  
10 アクリルアミド 120 g、アクリル酸 30 g、水 77 g からなるモノマー溶液と、過硫酸カリ 0.5 g を水 50 g に溶解した開始剤の水溶液とを、内温を 80℃に維持しながら、別々に 3 時間に亘り連続滴下した。滴下終了後、80℃で 2 時間重合を続け、さらに、90℃で 2 時間重合を行った。最後に水 150 g を加えた後、水酸化ナトリウム水溶液にて、PH を 5.0 に調整して親水性ポリマーの水溶液を合成した。

## 15 (感光性組成物)

次いで、上記親水性ポリマーと、架橋剤としてのサイメルー 701 (三井サイテック (株) 製のメチル化メラミン樹脂) とを、固形分にて表 1 に示す重量部と、さらに硬化促進剤としてのパトリスルホン酸 1 重量部と、光吸収剤としての IR-125 (アクロ社製のシアニン色素) 5 重量部とを混合して、  
20 感光性組成物を調製した。



表 1

実施例	1	2	3
親水性ポリマー（重量部）	7 5	8 0	6 5
架橋剤（重量部）	2 5	2 0	3 5

## （印刷原版の作成）

- 厚さ 0.2 mm のポリエステルフィルムに、上記感光性組成物をドクターブレードを用いて塗布した後、120℃にて3時間乾燥し、2 μm の膜厚の感光層を成膜して印刷原版を作成した。この原版の感光層の断面を、走査型電子顕微鏡で観察したところ、架橋剤が自己重合したと思われる1～2 μm の粒子が観察された。

## （評価）

- この原版に、波長 830 nm の半導体レーザー光を 300 mJ / cm<sup>2</sup> の照射エネルギー密度となるように集光しながら走査照射して、200 線 / インチの画像情報の記録を行った。この版の表面および断面を顕微鏡にて観察を行ったところ、いずれの実施例においても照射部の親水性樹脂感光層は発泡し、隆起していた。
- 上記の露光した版を、湿し水を用いるオフセット印刷機にセットして、1万部の印刷を行った。実施例 1～3 の印刷版は、光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、記録した画像が、印刷用紙上に再現された。印刷の最後においても未照射部には、インクが全く付かず、照射部へのインク付着も損なわれなかった。

実施例 1 の親水性ポリマーの合成において、アクリルアミドに代えて、表 2 に示す不飽和モノマーを用いたこと以外は、実施例 1 と同じ方法にて親水性ポリマーを合成した。次いで、表 2 に示す種類の架橋剤および光吸収剤を用い、実施例 2 と同じ配合割合にて感光性組成物を調製した。次に、接着性向上のため、5 5 予めプライマーとして 2  $\mu$ m 厚さのブチラール樹脂を塗布した厚さ 0.2 mm のアルミニウム板に、上記の感光性組成物を塗布し、150℃にて1時間加熱し、2  $\mu$ m の厚さの感光層を有する印刷原版を作成した。この原版を用いて、実施例 1 と同じ方法で画像情報の記録を行った。この版の感光層の表面および断面を顕微鏡にて観察を行ったところ、いずれの実施例においても、未照射部は、架橋剤が自己重合したと思われる 1 ~ 2  $\mu$ m の粒子が観察され、照射部は発泡し、隆起していた。この版を用いて、実施例 1 と同じ方法で印刷評価を行ったところ、いずれの実施例でも記録した画像が印刷用紙上に、最後まできれいに再現された。

15 表 2

実施例	4	5	6
不飽和モノマー	ジメチルアクリルアミド	N-ビニルアセトアミド	スルホン酸プロピルアクリルアミド
光吸収剤	VO-ナフトリジン	MA-100	VO-ナフトリジン
架橋剤	サイマル-701	UFR-300	サイマル-350

サイマル-701 およびサイマル-350：メラミン樹脂（三井サイテック（株）製品）

UFR-300：尿素樹脂（三井サイテック（株）製品）

MA-100：カーボンブラック（三菱カーボン（株）製品）

## 実施例 7～9

## (親水性ポリマーの合成)

- 1000 cc のフラスコに水 400 g を入れ、窒素をバブリングして溶存酸素を除去した後、80℃に昇温した。窒素ガスを上記フラスコに流しながら、
- 5 アクリルアミド 90 g、アクリル酸 30 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 10 g、アクリロニトリル 20 g、水 77 g からなるモノマー溶液と、過硫酸カリ 0.5 g を水 50 g に溶解した開始剤の水溶液とを、内温を 80℃に維持しながら、別々に 3 時間に亘り連続滴下した。滴下終了後、80℃で 2 時間重合を続け、さらに、90℃で 2 時間重合を行った。最後に水 150 g を加えた
- 10 後、水酸化ナトリウム水溶液にて、PH を 6.0 に調整して親水性ポリマーの 20% 水溶液を合成した。

## (感光性組成物)

- 次いで、上記親水性ポリマーと、架橋剤兼疎水性ポリマーの前駆体としてのサイメルー 701 と、疎水性ポリマーとしてのオレスター UD 350 (三井化学(株)製の水性分散ウレタン樹脂、平均粒子径約 30 nm) とを固形分で表 3
- 15 に示す重量部と、さらに硬化促進剤としてのパトリエンスルホン酸 1 重量部と、光吸収剤としての IR-125、5 重量部とを混合して、感光性組成物を調製した。

20 表 3

実施例	7	8	9
親水性ポリマー (重量部)	60	50	35
サイメルー 701 (重量部)	30	30	35
オレスター UD 350 (重量部)	10	20	30

(印刷原版の作成)

厚さ 0.2 mm のポリエステルフィルムに、上記感光性組成物をドクターブレードを用いて塗布した後、120℃にて3時間乾燥し、2 μm の膜厚の感光層を成膜して印刷原版を作成した。

(評価)

この原版に、波長 830 nm の半導体レーザー光を 300 mJ / cm<sup>2</sup> の照射エネルギー密度となるように集光しながら走査照射して、200 線 / インチの画像情報の描画を行った。この版の感光層の表面および断面を顕微鏡にて観察を行ったところ、光の未照射部には、約 2 ~ 0.5 μm の粒径を有するメラミン樹脂、またはウレタン樹脂を含有したメラミン樹脂を主成分とすると思われる島相が観察され、かつ、光の照射部においては該メラミン樹脂、またはウレタン樹脂を含有したメラミン樹脂の島相に発泡が観察された。上記実施例においては、一部のメラミン樹脂が架橋剤になり、残りは疎水性ポリマー相になっていた。

上記の露光した版を、湿し水を用いるオフセット印刷機にセットして、1万部の印刷を行った。実施例 7 ~ 9 の印刷版は、光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、描画した画像が印刷用紙上に再現された。5万枚の印刷後でも、未照射部にはインクが全く付かず、照射部へのインク付着も損なわれなかった。

実施例 10 ~ 12

実施例 8 の親水性ポリマーの合成において、アクリルアミドの半分を、表 4 に示す不飽和モノマーに置き換えたこと以外は、実施例 8 と同じ方法で親水性

ポリマーを合成した。次いで、表 4 に示す種類の架橋剤兼疎水性ポリマー前駆体（架橋剤）、および疎水性ポリマーを用いて、実施例 8 と同じ配合割合にて感光性組成物を調製した。次に、接着性向上のために、予めプライマーとして 2  $\mu$ m 厚さのブチラール樹脂を塗布した厚さ 0.2 mm のアルミニウム板に、上記の感光性組成物を塗布し、150℃にて1時間加熱し、2  $\mu$ m 厚さの感光層を有する印刷版を作成した。この版を用いて、実施例 7 と同じ方法にて画像情報の描画、印刷評価を行った。いずれの実施例においても、光の未照射部には約 2 ~ 0.5  $\mu$ m の粒径の島相が観察され、かつ、光照射部においては該島相に発泡が観察された。また、印刷の結果は、光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、光照射部にはインクが十分に付着し、描画した画像が印刷用紙上に再現された。さらに5万枚印刷した後でも、未照射部にはインクが全く付かず、照射部へのインク付着も損なわれなかった。

表 4

実施例	10	11	12
不飽和モノマー	ジメチルアクリルアミド	N-ビニルピロリドン	スルホン酸プロピルアクリルアミド
架橋剤	サイマル-385	マイコート 105	サイマル-202
疎水性ポリマー	オレスター UD-500	ボンロン S-224	ボンロン S-1318

サイマル-385 およびサイマル-202：メラミン樹脂（三井サイテック（株）製品）

マイコート 105：ベンゾグアナミン樹脂（三井サイテック（株）製品）

オレスター UD-500：水性分散ウレタン樹脂（三井化学（株）製品）

ボンロン S-224 およびボンロン S-1318：アクリル系共重合エマルジョン（三井化学（株）製品）

## 実施例 13～16

## (親水性ポリマーの合成)

1000 cc のフラスコに水 400 g を入れ、窒素をバブリングして溶存酸素を除去した後、80℃に昇温した。窒素ガスを上記フラスコに流しながら、  
5 そこにアクリルアミド 86.2 g、ラテムル S-180 (花王 (株) 製: モノアルキルスルホコハク酸エステルとアリル基を有する化合物とのエステル) 15.8 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 18.0 g、水 122 g からなるモノマー溶液と、過硫酸カリ 1.0 g を水 100 g に溶解した開始剤の水溶液とを、内温を 80℃に維持しながら、別々に 2 時間に亘り連続滴下した。滴下  
10 終了後、80℃で 3 時間重合を行った。最後に水 50 g を加え、親水性ポリマーの 15% 水溶液を合成した。この親水性ポリマーの酸価は、17 であった。

## (感光性組成物)

次いで、上記親水性ポリマーと、架橋剤としてのサイメルー 385 と、疎水性ポリマーとしてのスーパーフレックス 410 (第一工業製薬 (株) 製の水性分散ウレタン樹脂、造膜温度は 5℃以下、平均粒子径約 0.20 μm) と、光吸収剤としての IR-125 を固形分で表 5 に示す重量部と、さらに硬化促進剤としてのパラトルエンスルホン酸 1 重量部と、ネオコール YSK (第一工業製薬 (株) 製のアニオン性界面活性剤) 0.3 重量部とを混合して、感光性組成物を調製した。

表 5

	親水性ポリマー	架橋剤	光吸収剤	疎水性ポリマー
実施例 1 3	4 0	1 0	1 0	5 0
実施例 1 4	3 0	1 0	1 0	6 0
実施例 1 5	4 0	1 5	1 0	4 5
実施例 1 6	4 5	1 5	1 5	4 0

## (印刷原版の作成)

厚さ 0. 2 mm のポリエステルフィルムに、上記感光性組成物をドクターブ  
5 レードを用いて塗布した後、120℃にて15分間乾燥し、2  $\mu$ m の膜厚の感光層を成膜して印刷原版を作成した。

## (評価)

この原版の断面を、走査型電子顕微鏡で観察したところ、約 0. 2  $\mu$ m の粒径のウレタン樹脂を主成分とすると思われる島相が観察され、相分離構造を有  
10 していることが確認された。

この原版に、波長 830 nm の半導体レーザー光を 200 mJ / cm<sup>2</sup> の照射エネルギー密度となるように集光しながら走査照射して、200 線 / インチの画像情報の描画を行った。

上記の露光した版を、湿し水を用いるオフセット印刷機にセットして、1 万  
15 部の印刷を行った。実施例 1 3 ~ 1 6 の印刷版は、光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、描画した画像が印刷用紙上に再現された。2 万枚の印刷後でも、未照射部にはインクが全く付かず、照射部へのインク付着も損なわれなかった。

## 実施例 17～19

実施例 13 の親水性ポリマーを、表 6 に示すポリマーに代えたこと以外は、実施例 13 と同様にして印刷原版を作成し、描画および印刷の評価を行った。

## 5 表 6

	親水性ポリマー
実施例 17	アクリルアミド・アクリル酸/ヒト・ロシエチルメタクリレート 共重合体 組成比：84／1／15（重量比） 酸価：8
実施例 18	アクリルアミド・ヒト・ロシエチルメタクリレート 共重合体 組成比：85／15（重量比） 酸価：0
実施例 19	アクリルアミド・N-ヒ・ニルホルムアミド・ヒト・ロシエチルメタクリレート 共重合体 組成比：75／10／15（重量比） 酸価：0

実施例 17～19 の感光層は、いずれも疎水性ポリマーが島相を形成した相分離構造が観察され、印刷版は 2 万部以上の印刷を行っても、いずれも光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、描画した画像が印刷用紙上に再現された。

## 実施例 20～21

実施例 18 の疎水性ポリマーを、表 7 に示すポリマーに代えたこと以外は、実施例 18 と同様にして印刷原版を作成し、描画および印刷の評価を行った。



表 7

	疎水性ポリマー
実施例 2 0	ゼスター UD350 (三井化学 (株) 製の水性分散ウレタン樹脂) 粒径: 0. 0 3 $\mu\text{m}$ 造膜温度: 5℃以下
実施例 2 1	バイナール MD-1480 (東洋紡績 (株) 製の水性分散ポリエステル樹脂) 粒径: 0. 0 8 $\mu\text{m}$ 造膜温度: 1 0℃

上記いずれの版においても感光層は、疎水性ポリマーが島相を形成した相分離構造が観察された。

- 5 実施例 2 0 および実施例 2 1 の印刷版は、1 万部以上の印刷を行っても、光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、描画した画像が印刷用紙上に再現された。

#### 産業上の利用可能性

- 10 湿し水を用いる平版印刷用の原版において、水に不溶の親水性樹脂感光層を設け、光の照射により該感光層の親水性を親インク性に変化させることにより、現像や拭き取りなどの工程が不要で、かつ、親水性と耐水性に優れ、地汚れせず、良好な感度、解像度と耐刷性を有するなど優れた印刷版を提供する。

## 請 求 の 範 囲

1. 基板に直接または他の層を介して、撥インク性を有する架橋樹脂からなる感光層を設けた平版印刷用の原版であって、光の照射により該感光層の撥インク性が親インク性に変化する性質を有することを特徴とする平版印刷用の原版。
2. 前記感光層が、親水性ポリマー、架橋剤および光吸収剤を含有する感光性組成物を架橋してなる親水性樹脂感光層であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷用の原版。
3. 前記感光層が、親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤および疎水性ポリマーを含有する感光性組成物を架橋してなる親水性樹脂感光層であることを特徴とする請求項1に記載の平版印刷用の原版。
4. 前記親水性樹脂感光層が、親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相とからなる相分離構造を有することを特徴とする請求項2に記載の平版印刷用の原版。
5. 前記親水性ポリマーが、無置換または置換（メタ）アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドから選ばれた1種または2種以上のモノマーを主成分とするポリマーであり、前記疎水性ポリマーが平均粒子径0.005～0.5  $\mu$ m、かつ、造膜温度が50℃以下の水性分散ポリマーであり、前記親水性樹脂感光層が、親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相とからなる相分離構造を有することを特徴とする請求項3に記載の平版印刷用の原版。
6. 光の照射により、前記感光層が局所的に発泡し、該感光層の撥インク性が親インク性に変化する性質を有することを特徴とする請求項4または5に記載の平版印刷用の原版。

7. 請求項5または6に記載の平版印刷用の原版に、750～1100 nmの波長の光を照射することを特徴とする平版印刷用の版の製造方法。
8. 基板に直接または他の層を介して、撥インク性を有する架橋樹脂からなる感光層を設けた平版印刷用の原版に光を照射して、該感光層の撥インク性を親インク性に変化させたことを特徴とする平版印刷用の版。
9. 前記感光層が、親水性ポリマー、架橋剤および光吸収剤を含有する感光性組成物を架橋してなる親水性樹脂感光層であることを特徴とする請求項8に記載の平版印刷用の版。
10. 前記感光層が、親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤および疎水性ポリマーを含有する感光性組成物を架橋してなる親水性樹脂感光層であることを特徴とする請求項8に記載の平版印刷用の版。
11. 前記親水性樹脂感光層が、親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相とからなる相分離構造を有することを特徴とする請求項9に記載の平版印刷用の版。
12. 前記親水性ポリマーが、無置換または置換（メタ）アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドから選ばれた1種または2種以上のモノマーを主成分とするポリマーであり、前記疎水性ポリマーが平均粒子径0.005～0.5  $\mu$ m、かつ、造膜温度が50℃以下の水性分散ポリマーであり、前記親水性樹脂感光層が、親水性ポリマー相と疎水性ポリマー相とからなる相分離構造を有することを特徴とする請求項10に記載の平版印刷用の版。
13. 光の照射により、前記感光層が局所的に発泡し、該感光層の撥インク性が親インク性に変化したことを特徴とする請求項11または12に記載の平版印刷用の版。

14. 照射する光が、750～1100 nmの波長であることを特徴とする請求項1  
2または13に記載の平版印刷用の版。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP01/03658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B41N1/14, G03F7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B41N1/14, G03F7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-240273, A (AFGA Gevaert NV), 07 September, 1999 (07.09.99), Full text & EP, 922572, A & US, 6124073, A	1-3, 8-10
X	JP, 9-244237, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 19 September, 1997 (19.09.97), Full text (Family: none)	1-3, 8-10
X	JP, 9-218506, A (Toray Industries, Inc.), 19 August, 1997 (19.08.97), Full text (Family: none)	1-4, 8-11
X	JP, 56-130753, A (Dainippon Printing Co., Ltd., Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 October, 1981 (13.10.81), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-3, 8-10
PX	JP, 2001-22066, A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 26 January, 2001 (26.01.01), Full text (Family: none)	1-3, 8-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 June, 2001 (05.06.01)

Date of mailing of the international search report  
12 June, 2001 (12.06.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03658

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 3877948, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 April, 1975 (15.04.75), Full text & JP, 48-33905, A	1-14
A	JP, 47-8657, A (Helmut BARZENSKI), 08 May, 1972 (08.05.72), Full text & GB, 1357168, A      & US, 4001015, A	1-14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41N1/14, G03F7/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41N1/14, G03F7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-240273, A (アグファ-ゲヴェルト・ナムローゼ・フェンノートシャツプ) 7. 9月. 1999 (07. 09. 99) 全文 & EP, 922572, A & US, 6124073, A	1-3, 8-10
X	JP, 9-244237, A (東洋インキ製造株式会社) 19. 9月. 1997 (19. 09. 97) 全文 (ファミリーなし)	1-3 8-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 06. 01

国際調査報告の発送日

12.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

印

2P

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 9-218506, A (東レ株式会社) 19. 8月. 1997 (19. 08. 97) 全文 (ファミリーなし)	1-4, . 8-11
X	J P, 56-130753, A (大日本印刷株式会社, 信越化学工業株式会社) 13. 10月. 1981 (13. 10. 81) 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	1-3, 8-10
PX	J P, 2001-22066, A (三井化学株式会社) 26. 1月. 2001 (26. 01. 01) 全文 (ファミリーなし)	1-3, 8-11
A	US, 3877948, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 15. 4月. 1975 (15. 04. 75) 全文 & J P, 48-33905, A	1-14
A	J P, 47-8657, A (ヘルムート・バルツインスキー) 8. 5月. 1972 (08. 05. 72) 全文 & GB, 1357168, A & US, 4001015, A	1-14